

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012357150

WPI Acc No: 1999-163257/ 199914

Related WPI Acc No: 1999-267139; 1999-267140; 1999-267141

XRAM Acc No: C99-047626

New polyaryleneamine - used as resin material

Patent Assignee: TOSOH CORP (TOYJ)

Inventor: KOIE Y; NISHIYAMA M; YAMAMOTO T

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11021349	A	19990126	JP 98126088	A	19980508	199914 B
US 6034206	A	20000307	US 9873064	A	19980506	200019
NL 1009113	C2	20000627	NL 981009113	A	19980508	200050

Priority Applications (No Type Date): JP 97119478 A 19970509; JP 97245219 A 19970910; JP 97245220 A 19970910; JP 97245221 A 19970910

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11021349	A		10	C08G-073/02	
US 6034206	A			C08F-012/28	
NL 1009113	C2			C08G-073/02	

Abstract (Basic): JP 11021349 A

Polyaryleneamine composed of the repeating units. of formula
-N(Ar1)-Ar2- (I) is new: Ar1 and Ar2 = 6-24C aromatic group.

USE - Used as resin material.

ADVANTAGE - The cpd. is new, with good heat-resistance, and
solvent-resistance.

Dwg.0/6

Title Terms: NEW; RESIN; MATERIAL

Derwent Class: A26; A88

International Patent Class (Main): C08F-012/28; C08G-073/02

International Patent Class (Additional): C07C-211/53; C07C-211/55;
C07C-217/92; C07C-323/37

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-J11

Polymer Indexing (PS):

<01>

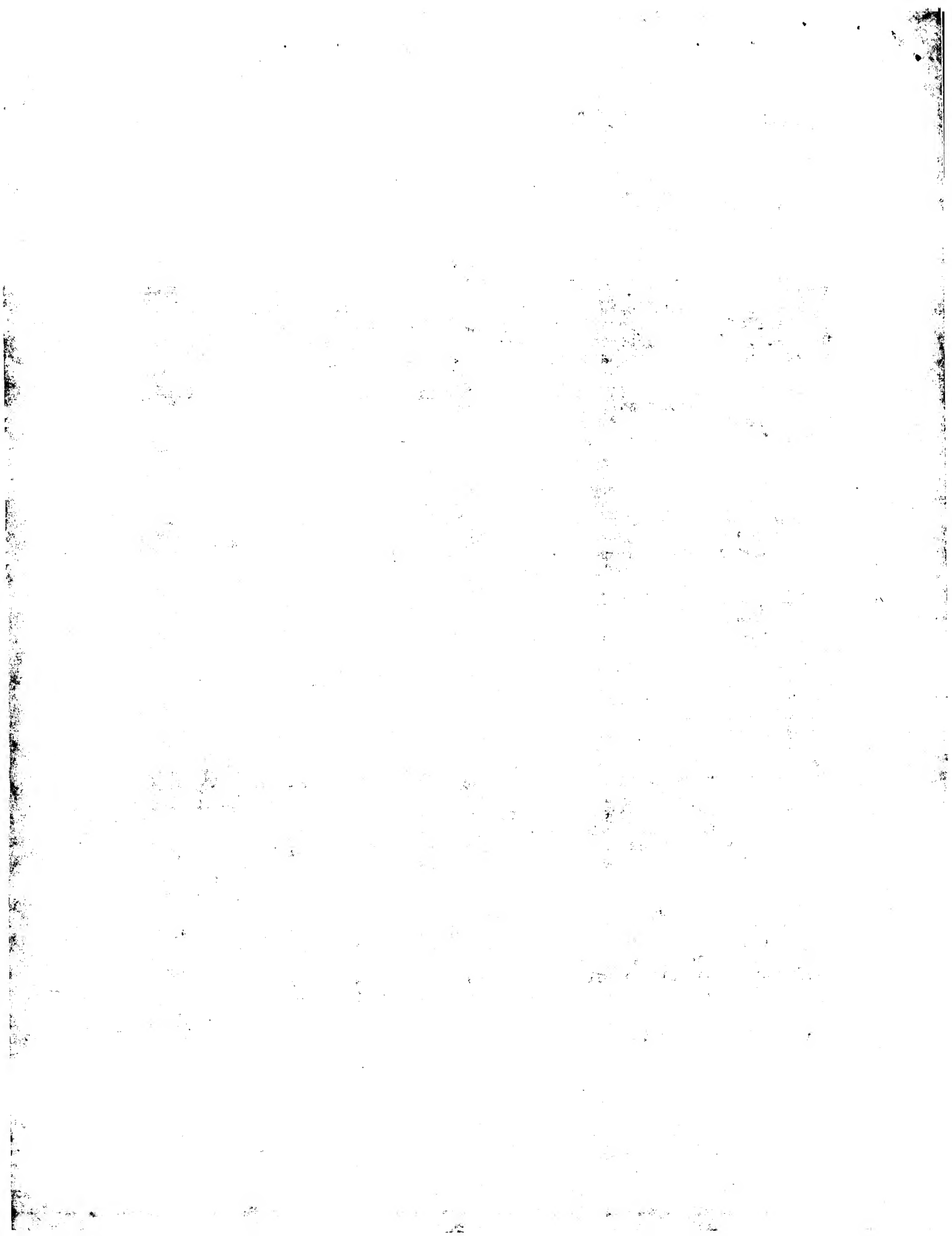
001 018; G1796 G1672 G1649 D01 F09 F07 D18-R D19 D18 D33 D76 D50 D93
D94 D95; P1105-R D01 F07; L9999 L2039; H0000; L9999 L2573 L2506

002 018; G1796 G1672 G1649 D01 F09 F07 D18-R D19 D18 D33 D76 D50 D93
D94 D95; G1650-R G1649 D01 F08 F07 D18-R D19 D18 D11 D10 D76 D31
D50 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94; G1978-R D01 7A D18-R D19
D18 D31 D76 D50 D69 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 7A-R Br;
P1105-R D01 F07; L9999 L2039; H0022 H0011; H0033 H0011; L9999 L2528
L2506

003 018; ND04; ND03; B9999 B4682 B4568; B9999 B4626 B4568

004 018; D01 D11 D10 D50 F50; R05369 D01 D11 D10 D50 D92 F50; D01 D18-R
F50; Pd 8B Tr; R05294 D01 D11 D10 D50 D61 D84 F36 F35 Pd 8B Tr;
C999 C000-R; C999 C306

005 018; D67 D01 D11 D10 D50 D61-R D84 F27 F26 Na 1A; R01068 D01 D11
D10 D50 D61 D81 F27 F26 Na 1A; C999 C113-R; C999 C306



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21349

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.⁸
C 0 8 G 73/02

識別記号

F I
C 0 8 G 73/02

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-126088

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月8日

(31) 優先権主張番号 特願平9-119478

(32) 優先日 平9(1997) 5月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名 3-5-1

(72) 発明者 西山 正一

三重県四日市市別名 3-5-8

(72) 発明者 鯉江 泰行

三重県員弁郡東員町城山2丁目26番の14

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンアミン及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐溶媒性等に優れた、新規なポリアリーレンアミン及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



(式中、Ar¹、Ar²は、各々独立して炭素数6～24の芳香族基を示す。)で表される構造単位を有するポリアリーレンアミン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】

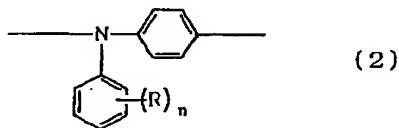


(式中、Ar¹、Ar²は、各々独立して炭素数6～24の芳香族基を示す。)で表される構造単位を有するポリアリーレンアミン。

【請求項2】 一般式(1)において、Ar¹、Ar²が、各々独立して無置換若しくは置換基を有するフェニル基、ビフェニル基、アントラセニル基、ナフチル基又はフルオレニル基を示すことを特徴とする請求項1に記載のポリアリーレンアミン。

【請求項3】 下記一般式(2)

【化2】



(式中、RはH又はCH₃を示し、nは1～5の整数を示す。)で表される構造単位を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のポリアリーレンアミン。

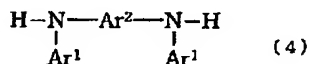
【請求項4】 下記一般式(3)

【化3】



(式中、Ar¹は炭素数6～24の芳香族基を示す。)で示されるアリールアミン及び/又は下記一般式(4)

【化4】



(式中、Ar¹、Ar²は、各々独立して炭素数6～24の芳香族基を示す。)で示されるアリーレンジアミン誘導体と下記一般式(5)

【化5】



(式中、Ar²は炭素数6～24の芳香族基を示し、XはCl、Br、F又はIを示す。)で示されるアリールジハライドとを、トリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンとパラジウム化合物とからなる触媒を用い、塩基の存在下でアミノ化反応させることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のポリアリーレンアミンの製造方法。

【請求項5】 トリアルキルホスフィンが、トリターシャリーブチルホスフィンであることを特徴とする請求項4に記載のポリアリーレンアミンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】本発明は新規なポリアリーレンアミン及びその製造方法に関する。本発明のポリアリーレンアミンは、3級アリールアミノ基が連続的に結合した構造を有することから耐熱性、耐溶剤性等に優れた構造材料として有用なものである。

【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性、耐溶剤性に優れた高分子材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、又はポリフェニレンテレフタルアミド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、液晶ポリマー等の種々のエンジニアリングプラスチックが知られ、様々な分野で構造材料として用いられている。

【0003】一方、新規なポリマーとして、Chem. Lett., pp. 1135～1136, 1996にアリールジハライドとピペラジン又はピペリジン誘導体を塩基の存在下に塩化パラジウムとトリス(オートリルホスフィン)配位子からなる触媒の存在下にアミノ化反応しポリアリーレンアミンを製造することが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の熱硬化性樹脂は耐熱性には優れるが、生産性には劣るものである。またエンジニアリングプラスチックは溶融加工が困難であり溶融紡糸等の特殊な加工法により加工されている。そして溶融加工が可能なものではその耐熱性能が十分なものではない。さらにこのようなエンジニアリングプラスチックの製造には、その単量体の合成が困難、特殊な溶媒中で重合を行わなくてはならない、重合反応時に高温を要する、成型物としての生産性が悪い等の様々な課題を有するものが多い。

【0005】またChem. Lett., pp. 1135～1136, 1996に開示されたアリールジハライドとピペラジン又はピペリジン誘導体等の脂環式アミンからなるポリマーは、耐熱性に劣るものである。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、耐熱性、耐溶剤性等に優れた、新規なポリアリーレンアミン及びその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題に関して鋭意検討した結果、新規なポリアリーレンアミンを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記一般式(1)

【0009】

【化6】



【0010】(式中、Ar¹、Ar²は、各々独立して炭素数6~24の芳香族基を示す。)で表される構造単位を有することを特徴とするポリアリーレンアミン、及びその製造方法である。

【0011】本発明のポリアリーレンアミンは、その構造単位において、上記一般式(1)で示される単位を有することを特徴とする。

【0012】一般式(1)において、Ar¹、Ar²は、各々独立して炭素数6~24の芳香族基を示すが、炭素数6~24の芳香族基としては、無置換若しくは置換基を有するフェニル基、ビフェニル基、アントラセニル基、ナフチル基又はフルオレニル基が好ましい。

【0013】Ar¹としては、例えば、フェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,6-ジメチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、4-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、3,4-(メチレンジオキシ)フェニル基等の無置換又は置換基を有するフェニル基；2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基等のビフェニル基；1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルナフチル基、4-メチルナフチル基等のナフチル基；9-アントラセニル基、2-フルオレニル基等が挙げられる。

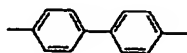
【0014】Ar²としては、例えば、以下に示すような構造を挙げることができる。

【0015】
【化7】



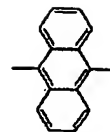
【0016】(式中、R²は水素原子、炭素数1~5のアルキル基又はトリフルオロメトキシ基を示し、mは1又は2の整数を示す。)

【0017】
【化8】

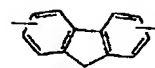


【0018】

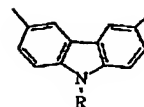
【化9】



【0019】
【化10】



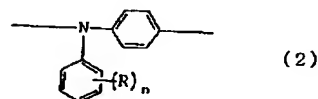
【0020】
【化11】



【0021】(式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)

そして本発明のポリアリーレンアミンのうち、下記一般式(2)

【0022】
【化12】



【0023】(式中、RはH又はCH₃を示し、nは1~5の整数を示す。)で表される構造単位を有するポリアリーレンアミンが、優れた耐熱性を有することから特に好ましい。

【0024】本発明のポリアリーレンアミンにおいて、耐熱性向上を目的とする場合には、上記Ar²がパラ位の結合からなることが好ましい。また、溶剤に対する溶解性、成形性の向上を目的とする場合には、メタ位及び／又はオルト位の結合を含んでいても良い。

【0025】本発明のポリアリーレンアミンは、上記一般式(1)で示される構造単位を有していれば、単独重合体又は共重合体であってもよいが、上記一般式(1)で示される単位が10以上繰り返した単位よりなるポリアリーレンアミンは、耐熱性、耐溶剤性に優れるため、特に好ましい。

【0026】本発明のポリアリーレンアミンは、いかなる方法により製造されても差し支えないが、例えば、下記一般式(3)

【0027】
【化13】

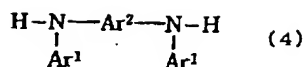


【0028】(式中、Ar¹は炭素数6~24の芳香族基を示す。)で示されるアリーレンアミン及び／又は下記

一般式(4)

【0029】

【化14】



【0030】(式中、Ar¹、Ar²は、各々独立して炭素数6~24の芳香族基を示す。)で示されるアリーレンジアミン誘導体と下記一般式(5)

【0031】

【化15】



【0032】(式中、Ar²は炭素数6~24の芳香族基を示し、XはC1、Br、F又はIを示す。)で示されるアリールジハライドとを、トリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンとパラジウム化合物とからなる触媒を用い、塩基の存在下でアミノ化反応させることにより、効率的に製造することができる。

【0033】本発明の方法で使用される上記一般式

(3)で示されるアリールアミンとしては、具体的には、アニリン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2-アニシジン、3-アニシジン、4-アニシジン、2-ナフチルアミン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル等を例示することができる。

【0034】本発明の方法で使用される上記一般式

(4)で示されるアリーレンジアミン誘導体としては、具体的には、N、N'-ジフェニルフェニレンジアミン、N、N'-ジ(2-メトキシフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3-メトキシフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(4-メトキシフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(2-メチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3-メチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(4-メチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3-ヒドロキシフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(2-トリフルオロメチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(2,6-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3,6-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(2,3-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3,4-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(2,4-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3,5-ジメチル

フェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3-トリフルオロメトキシフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(4-トリフルオロメトキシフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3-ビフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(4-ビフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(1-ナフチル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(2-ナフチル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(3,4-メチレンジオキシフェニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(2-メチルナフチル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(4-メチルナフチル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(9-アントラセニル)フェニレンジアミン、N、N'-ジ(2-フルオレニル)フェニレンジアミン等を例示することができる。

【0035】本発明の方法で使用される一般式(5)で表されるアリールジハライドとしては、具体的には、

1,4-ジブロモベンゼン、1,2-ジブロモベンゼン、1,3-ジブロモベンゼン、2,5-ジブロモトルエン、3,5-ジブロモトルエン、1,4-ジブromo-2,5-ジメチルベンゼン、1,3-ジブromo-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1,4-ジブromo-9,10-ジブromoアントラセン、N-メチル-3,6-ジブromoカルバゾール、N-エチル-3,6-ジブromoカルバゾール、N-プロピル-3,6-ジブromoカルバゾール、2,7-ジブromoフルオレン等のジブromoベンゼン類; 1,4-ジクロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、3,5-ジクロロトルエン、1,4-ジクロロ-2,5-ジメチルベンゼン、1,3-ジクロロ-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1,4-ジクロロビフェニル、9,10-ジクロロアントラセン、N-メチル-3,6-ジクロロカルバゾール、N-エチル-3,6-ジクロロカルバゾール、N-プロピル-3,6-ジクロロカルバゾール、2,7-ジクロロフルオレン等のジクロロベンゼン類; 1,4-ジヨードベンゼン、1,2-ジヨードベンゼン、1,3-ジヨードベンゼン、2,5-ジヨードトルエン、3,5-ジヨードトルエン、1,4-ジヨード-2,5-ジメチルベンゼン、1,3-ジヨード-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1,4-ジヨードビフェニル、9,10-ジヨードアントラセン、N-メチル-3,6-ジヨードカルバゾール、N-エチル-3,6-ジヨードカルバゾール、N-プロピル-3,6-ジヨードカルバゾール、2,7-ジヨードフルオレン等のジヨードベンゼン類; 1,4-ジフルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、2,5-ジフルオロトルエン、3,5-ジフルオロトルエン、1,4-ジフルオロ

-2, 5-ジメチルベンゼン、1, 3-ジフルオロ-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1, 4-ジフルオロビフェニル、9, 10-ジフルオロアントラセン、N-メチル-3, 6-ジフルオロカルバゾール、N-エチル-3, 6-ジフルオロカルバゾール、N-プロピル-3, 6-ジフルオロカルバゾール、N-ブチル-3, 6-ジフルオロカルバゾール、2, 7-ジフルオロフルオレン等のジフルオロベンゼン類等を例示することができる。

【0036】本発明の方法において、アリーレンジアミン誘導体及び/又はアリールアミンの添加量は、特に限定するものではないが、高分子量のポリアリーレンジアミンが得られることから、アリーレンジアミン誘導体の場合には、アリールジハライド1モルに対して0.9~1.1の割合で添加し、アリールアミンの場合には、アリールジハライド1モルに対して0.4~0.6の割合で添加することが好ましい。更に本発明においては本発明の目的を逸脱しないかぎりにおいてこれらの混合物を用いても、又はさらに第三成分を加えても良い。

【0037】本発明の方法においては、トリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒を用いてアミノ化反応を進行させる。トリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィン、それぞれ単独又は混合物として用いても良い。

【0038】本発明の方法で使用するパラジウム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等の4価のパラジウム化合物類；塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)、ジクロロ(シクロオクター-1, 5-ジエン)パラジウム(II)、パラジウムトリフルオロアセテート(II)等の2価パラジウム化合物類；トリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウムクロロホルム錯体(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等の0価パラジウム化合物類を挙げることができる。

【0039】本発明の方法においてパラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、原料のアリールジハライドのハロゲン原子1モルに対し、パラジウム換算で通常0.00001~20.0モル%の範囲であり、さらに高価なパラジウム化合物を使用することから、より好ましくは原料のアリールジハライドのハロゲン原子1モルに対し、パラジウム換算で0.001~5.0モル%の範囲である。

【0040】本発明の方法で触媒成分として使用されるトリアルキルホスフィンとしては、特に限定するものではないが、例えば、トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリsec-ブチルホスフィン、トリtert-ブチルホスフィン等が挙げられる。これらのうちトリターシャリーブチルホスフィンが触媒として特に高い反応活性を有することから好ましい。

【0041】また、本発明の方法で使用するアリールホスフィンとしては、特に限定するものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(m-トリル)ホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、BINAP、トリメチルホスフィン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパン、ジフェニルホスフィノフェロセン等が挙げられる。

【0042】本発明の方法において、トリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンの使用量は、特に限定するものではなく、パラジウム化合物に対して通常0.01~10000倍モルの範囲で使用すればよい。そして、高価なトリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンを使用することから、パラジウム化合物に対して0.1~10倍モルの範囲であることが好ましい。

【0043】本発明の方法においては触媒成分としてパラジウム化合物とトリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンからなる触媒が用いられる。その際、これら触媒成分は、反応系にそれぞれ触媒成分として単独に加えても良いし、予めこれら触媒成分よりなる錯体の形に調製して添加してもよい。

【0044】本発明の方法で用いられる塩基としては、特に限定するものではないが、例えば、ナトリウム、カリウムの炭酸塩、アルカリ金属アルコキシド等の無機塩基又は3級アミン等の有機塩基が挙げられる。これらのうち、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウムtert-ブトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドが好ましく、それらは反応系にそのまま加えても、また、アルカリ金属、水素化アルカリ金属又は水酸化アルカリ金属とアルコールとからその場で調製して反応系に供してもよい。

【0045】本発明の方法において塩基の使用量は、特に限定するものではないが、反応系に添加するアリールジハライドのハロゲン原子に対して、0.5倍モル以上使用することが好ましく、反応終了後の後処理操作が容易となることから、1.0~5倍モルの範囲であることが特に好ましい。

【0046】本発明の方法は、通常は不活性溶媒下で実

施することが好ましい。そのような不活性溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等が挙げられ、これらのうち、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒が特に好ましい。

【0047】本発明の方法は、常圧下で、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましいが、たとえ加圧条件であっても実施することが可能である。

【0048】本発明の方法において反応条件としては、ポリアリールアミンを製造することが可能な条件であればよく特に限定するものではないが、例えば、反応温度として20℃～300℃、より好ましくは50℃～200℃の範囲、反応時間として数分～72時間の範囲で製造することが可能である。

【0049】本発明のポリアリーレンアミンは、上記一般式(1)に示される繰り返し単位からなり、アリール残基及びアニリン誘導体の残基が交互に結合したものであり、高融点を有し、耐熱性に優れていることから耐熱性構造材料として優れたものである。また、本発明のポリアリーレンアミンは、正孔輸送性の高いトリアリールアミン構造を連続的に有するため、有機EL素子の正孔輸送材料としても有用である。

【0050】本発明のポリアリーレンアミンは、単独でも樹脂材料として使用できるが、ガラス繊維、炭素繊維、タルク、炭酸カルシウム、マイカ等の充填剤；各種顔料；酸化防止剤、光安定剤等の各種安定剤と混合して使用することができる。また、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等の汎用樹脂；ポリプロピレン、変性ポリフェニレンエーテル等のエンジニアリングプラスチック；ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー等のスーパーエンジニアリングプラスチック等とアロイブレンドして使用することもできる。

【0051】

【発明の効果】本発明は、3級アリールアミノ基が連続的に結合した構造を有する耐熱性、耐溶剤性等に優れた構造材料として有用な新規なポリアリーレンアミン、及びその効率的な製造方法を提供するものであり、工業的にも非常に有意義である。

【0052】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示すが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0053】実施例1

冷却管、温度計を装着した200ml四つ口フラスコに、室温下N、N'-ジフェニルフェニレンジアミン

2.6g(0.01mol)、p-ジブロモベンゼン2.36g(0.01mol)、ナトリウムターシャリーブトキシド2.88g(臭素原子に対して1.4当量)及びo-キシレン60mlを仕込んだ。この混合液に窒素雰囲気下で酢酸パラジウム11.2mg(0.5mol%)及びトリターシャリーブチルホスフィン0.2ml(パラジウム化合物に対して4当量)を添加した。その後窒素雰囲気下、温度を120℃まで升温し、120℃で3時間反応を行った。

【0054】反応終了後、水60mlを添加し水洗した後、固形分を別回収した。回収した固形分を再度20mlの水で洗浄した後、減圧乾燥して、4.03gの黄色粉体を得た(収率92.8%)。

【0055】得られた粉体を融点をTG/DTAを用い測定したところ325.6℃に融点を示した。元素分析を測定結果を表1、IRの測定結果を図1に示す。

【0056】

【表1】

	C	H	N
理論値(wt%)	86.19	5.37	8.44
測定値(wt%)	86.23	5.39	8.38

【0057】これらの結果より、得られた粉体は、高い融点を有するポリアリーレンアミンであることが確認された。

【0058】実施例2

冷却管、温度計を装着した200ml四つ口フラスコに、室温下3-トリイジン2.14g(0.02mol)、p-ジブロモベンゼン9.44g(0.04mol)、ナトリウムターシャリーブトキシド4.72g(臭素原子に対して1.4当量)及びo-キシレン60mlを仕込んだ。この混合液に窒素雰囲気下にトリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体(アルドリッチ製)51.8mg(0.25mol%)及びトリターシャリーブチルホスフィン0.4ml(パラジウム化合物に対して4当量)を添加した。その後窒素雰囲気下に温度を120℃まで升温し、120℃で3時間反応を行った。

【0059】反応終了後、水60mlを添加し水洗した後、固形分を別回収した。回収した固形分を再度20mlの水で洗浄した後、減圧乾燥して、3.75gの黄色粉体を得た。(収率89.4%)

得られた粉体を融点をTG/DTAを用い測定したところ327.6℃に融点を示した。元素分析を測定結果を表2、IRの測定結果を図2に示す。

【0060】

【表2】

	C	H	N
理論値(wt%)	86.15	6.06	7.80
測定値(wt%)	86.19	6.08	7.73

【0061】これらの結果より得られた粉体は、高い融

点を有するポリアリーレンアミンであることが確認された。

【0062】実施例3

p-ジブロモベンゼンの使用量を9.44g(0.04mol)から4.72g(0.02mol)とした以外は実施例2と同様の条件で反応及び後処理を行った。減圧乾燥後3.41gの黄白色粉体を得た(収率94.2%)。

【0063】得られた粉末をTG-DTAを用いて測定した結果、327.6℃に融点を示した。元素分析の結果を表3、IRの結果を図3に示す。

【0064】

【表3】

	C	H	N
理論値(wt%)	86.18	6.08	7.73
測定値(wt%)	86.14	6.14	7.72

	C	H	N	F
理論値(wt%)	77.84	4.32	7.57	10.27
測定値(wt%)	77.78	4.49	7.52	10.21

【0068】実施例5

p-ジブロモベンゼン4.72gの代わりに4,4'-ジブロモビフェニル6.24gを用いた以外は実施例3と同様の条件で反応及び後処理を行った。減圧乾燥後5.10gの黄白色粉体を得た(収率99.0%)。

【0069】得られた粉末をTG-DTAを用いて測定した結果、268.0℃に融点を示した。元素分析の結果を表5、IRの結果を図5に示す。

【0070】

【表5】

	C	H	N
理論値(wt%)	88.72	5.84	5.44
測定値(wt%)	88.60	5.97	5.43

【0071】実施例6

p-ジブロモベンゼンの代わりにm-ジブロモベンゼンを4.72g(0.02mol)用いた以外は実施例3と同様の条件で反応及び後処理を行った。減圧乾燥後3.35gの黄白色粉体を得た(収率92.5%)。

【0072】得られた粉末をTG-DTAを用いて測定した結果、281.2℃に融点を示した。元素分析の結果を表6、IRの結果を図6に示す。

【0073】

【表6】

	C	H	N
理論値(wt%)	86.18	6.08	7.73
測定値(wt%)	86.15	6.14	7.74

【0074】実施例7

【0065】実施例4

3-トリイジン2.14g(0.02mol)のかわりに4-フルオロアニリン2.22g(0.02mol)を用いた以外は実施例3と同様の条件で反応及び後処理を行った。減圧乾燥後3.60gの黄白色粉体を得た(収率97.3%)。

【0066】得られた粉体をTG-DTAを用いて測定した結果、331.3℃に融点を示した。元素分析の結果を表4、IRの測定結果を図4に示す。

【0067】

【表4】

	C	H	N	F
理論値(wt%)	77.84	4.32	7.57	10.27
測定値(wt%)	77.78	4.49	7.52	10.21

パラジウム触媒の量を0.25mol%から2.5mol%(518mg)とし、ホスフィンをトリターシャリーブチルホスフィンからトリオルトトリルホスフィンとして触媒に対して4当量用いた以外は実施例3と同様の条件で反応及び後処理を行った。減圧乾燥後2.72gの黄白色粉体を得た(収率75.1%)。

【0075】実施例8

パラジウム触媒の量を0.25mol%から0.5mol%(103.6mg)とし、ホスフィンをトリターシャリーブチルホスフィンからトリシクロヘキシルホスフィンとして触媒に対して4当量用いた以外は実施例3と同様の条件で反応及び後処理を行った。減圧乾燥後2.94gの黄白色粉体を得た(収率81.2%)。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポリアリーレンアミンのIRチャートである。

【図2】実施例2で得られたポリアリーレンアミンのIRチャートである。

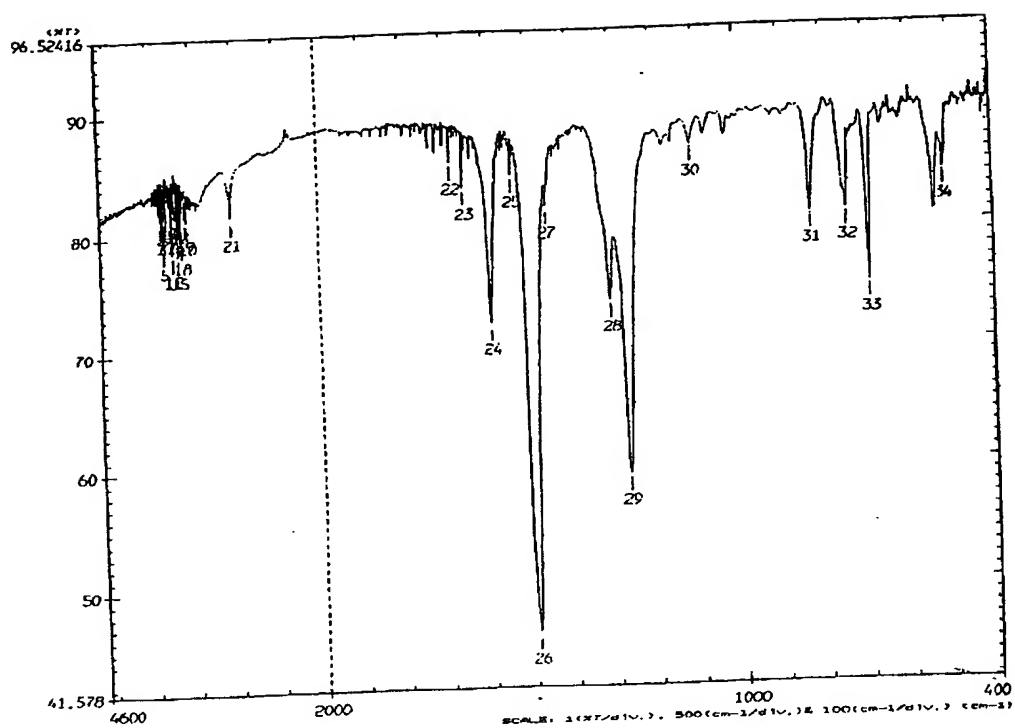
【図3】実施例3で得られたポリアリーレンアミンのIRチャートである。

【図4】実施例4で得られたポリアリーレンアミンのIRチャートである。

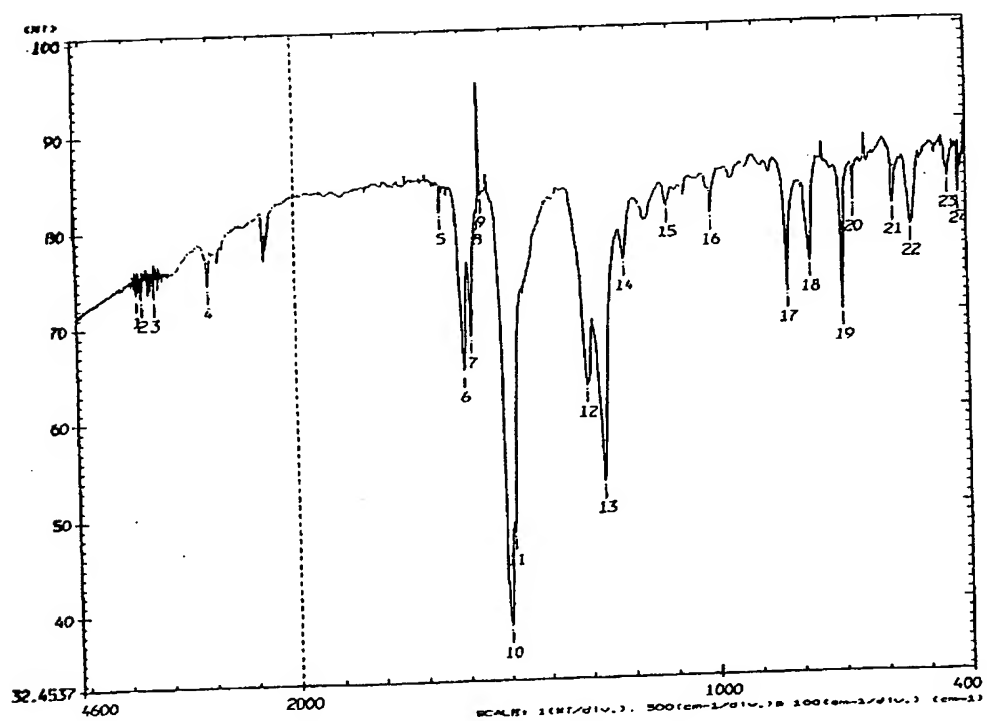
【図5】実施例5で得られたポリアリーレンアミンのIRチャートである。

【図6】実施例6で得られたポリアリーレンアミンのIRチャートである。

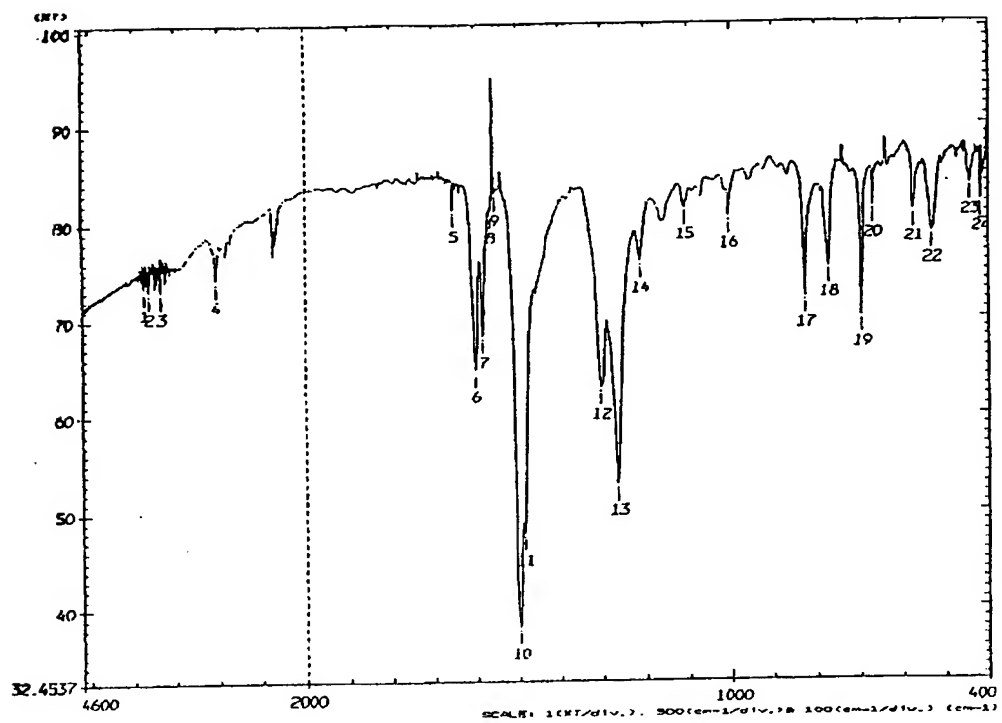
【図1】



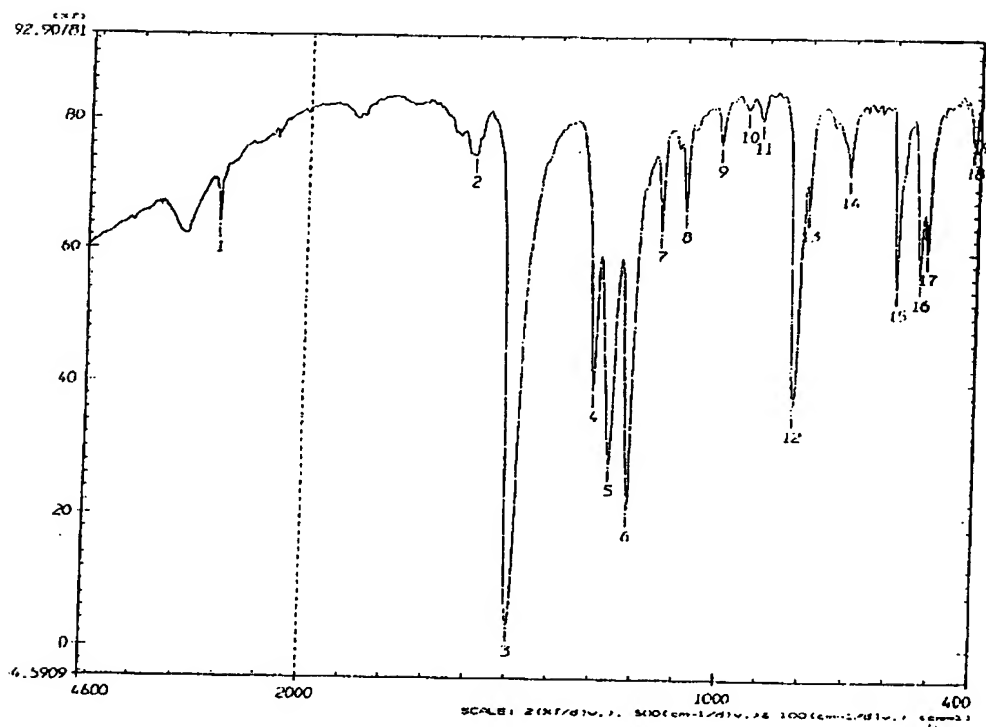
【図2】



【図3】



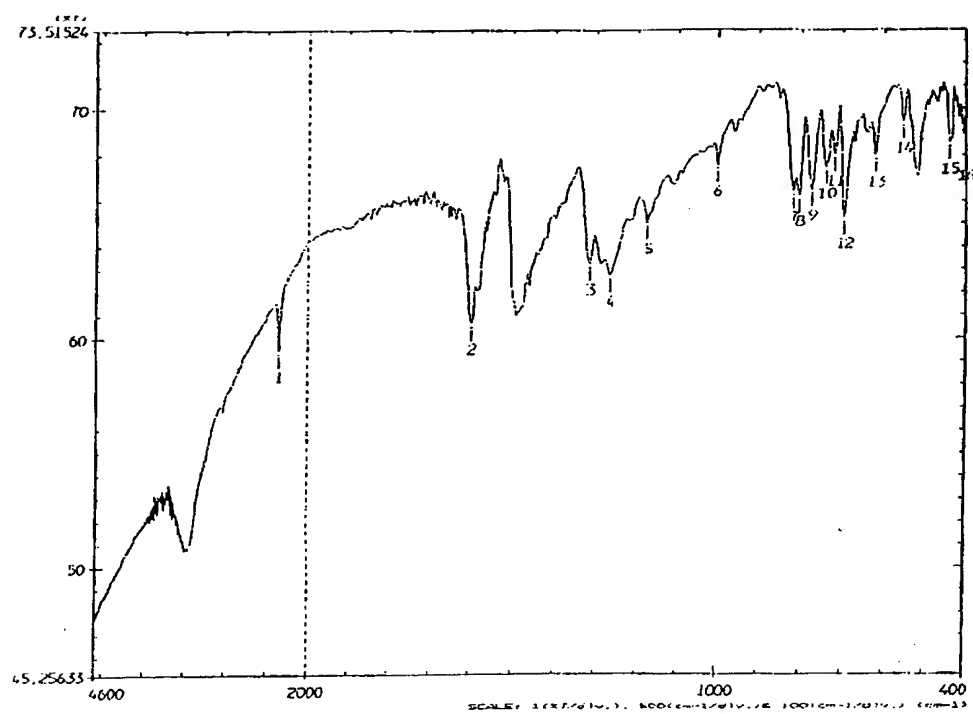
【図4】



(10)

特開平11-21349

【図5】



【図6】

